Ueber die
N-Sulfochlorphosphine des Piperidins
und
einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Steinkopf

aus Stassfurt.

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0112

Ueber die
N-Sulfochlorphosphine des Piperidins
und
einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Steinkopf

aus Stassfurt.

ACAD.

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Derivate des Phosphorsulfochlorids, Phosphoroxychlorids wie Phosphortrichlorids, in denen ein oder mehrere Chloratome durch organische Radikale ersetzt waren, sind schon mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

So stellten Schiff[1]) und Chevrier[2]) 1857 zuerst durch Einwirkung von Anilin auf Phosphorsulfochlorid ein Anilid der Sulfophosphorsäure, $PS(N C_6 H_5)_3$ dar, während Rudert[3]) die entsprechenden Verbindungen des o. und p. Toluidins erhielt.

In neuerer Zeit gelang es Hülsberg[4]) bei Ausführung seiner Untersuchungen über Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf secundäre aliphatische Amine festzustellen, dass durch direkte Einwirkung der Reagenzien auf einander stets die primären Verbindungen resultierten, dass sich die sesundären aliphatischen Amine also ganz anders wie die primären aromatischen Amine verhielten, die hierbei das tertiäre Produkt ergaben. Um dann zu den secundären und tertiären Körpern zu gelangen, musste er von primären ausgehen.

---

[1]) Annalen der Chemie 101, 320.

[2]) Zeitschrift für Chemie 11, 539.

[3]) Annalen der Chemie 26, 565.

[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

In vielen Fällen hat es sich nun gezeigt, dass die Derivate des Pyridins bezw. Piperidins sich ähnlich verhalten wie die des Benzols. Es war daher interessant zu erfahren, in welchem Verhältnis diejenigen der N-Chlorphosphine dazu standen.

A. Michaelis und K. Luxembourg [1]) erhielten auf directem Wege durch Zusammenbringen berechneter Mengen Phosphortrichlorids und Piperidins sowohl ein tertiäres als ein primäres Produkt. Das Tripiperidin-N-phosphin, $(C_5 H_{10} N)_3 P$, bildet eine harte weisse Krystallmasse, welche bei 37—38 ° C. schmilzt, während das Piperidinchlorphosphin, $C_5 H_{10} NPCl_2$, eine farblose Flüssigkeit ist, die unter 10 mm Druck bei 94—95 ° C. siedet.

Dieselben Chemiker stellten ferner durch einfaches Erhitzen von Schwefel mit dem Tripiperidin-N-phosphin das Tripiperidin-N-phosphinsulfid, $(C_5 H_{10} N)_3 PS$, das bei 117—118 ° C. schmilzt, dar.

Das Tripiperidin-N-phosphinoxyd, $(C_5 H_{10} N)_3 PO$, das in grossen Blättern, die bei 72 ° C. schmelzen, krystallisiert, wurde von Werner [2]) auf ähnliche Weise wie obiges tertiäres Phosphin aus Phosphoroxychlorid und Piperidin gewonnen.

Durch Einwirkung der dem Piperidin sehr ähnlichen heterocyclischen secundären Aminbase, dem Tetrahydrochinolin auf Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid gelang es Gross-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 28, 2207 und 29, 711.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

heim [1]) mit Leichtigkeit, die betreffenden tertiären N-Phosphine in schön krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Das aus letzterem Phosphin resultierende Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphinsulfid stellte derselbe dann analog dem Verfahren von A. Michaelis und K. Luxembourg [2]) bei der Darstellung des tertiären Piperidin-N-phosphinsulfids durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit dem Tri-Tetrahydrochinolin-N-phosphin dar. Beide Produkte stimmten zwar in Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt (192 ° C) überein, doch war in Bezug auf das Krystallsystem ein Unterschied zu konstatieren.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Piperidin untersucht.

Dabei fand ich, dass sich bei directer Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Piperidin entweder die primäre oder die tertiäre Verbindung bildete, je nachdem, ob ich hierbei ein Verdünnungsmittel wie z. B. Benzol anwandte und dabei stark abkühlte (primäres Sulfochlorphosphin), oder dies unterliess (tertiäre Verbindung). Das tertiäre Phosphinsulfid bildet sich also gleich dem Versuch von Rudert [3]) bei Darstellung aromatischer -N-Phosphinsulfide und entgegen dem von Hülsberg [4]),

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 29, 711.
[3]) Annalen d. Chemie 26, 565.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

der wie oben erwähnt bei Gewinnung von N-Phosphinen der secundären aliphatischen Amine im unverdünnten Zustande und unter Erwärmung stets die primäre Verbindung erhielt. Behandelte ich das erhaltene primäre Produkt mit zwei weiteren Molekülen Piperidin in ätherischer und abgekühlter Lösung, so gelangte ich zu dem secundären Körper. Bei allen drei Reactionen entstand als Nebenprodukt salzsaures Piperidin.

Was die Nomenclatur der zu besprechenden Verbindungen anbelangt, so hat A. Michaelis [1]), um eine einheitliche Benennung herbeizuführen, zum Unterschiede von den wirklichen Chlor- und Oxychlorphosphinen, also jenen Verbindungen, bei denen die Reste von PCl_3 und $POCl_3$ an Kohlenstoff gebunden sind, diejenigen Verbindungen, bei denen genannte Reste an Stickstoff gebunden sind, N-Chlorphosphine und N-Oxychlorphosphine genannt. Selbstverständlich bezieht sich diese Bezeichnung auch auf die Sulfochlorphosphine.

Man unterscheidet also, je nach der Substitution von ein oder zwei Chloratomen, primäre und secundäre N-Sulfochlorphosphine, während bei der Substitution aller drei Chloratome das tertiäre N-Phosphinsulfid erhalten wird.

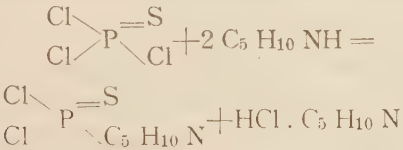
---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 2556.

Experimenteller Teil.

Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin.

Zur Darstellung des primären oder Monopiperidin-N-sulfochlorphosphins liess ich 2 Moleküle Piperidin zu 1 Molekül Phosphorsulfochlorid entsprechend der Gleichung:



unter starker Abkühlung hinzutropfen, bekam aber zum grössten Teil das tertiäre Phosphinsulfid. Die Bildung letzterer Verbindung verhinderte ich durch Verdünnen der beiden Reagenzien mit viel Benzol, und erhielt so zufriedenstellende Resultate.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 40 gr. Piperidin, die mit der 3—4fachen Menge Benzol verdünnt und gut abgekühlt waren, zu 40 gr. ebenso verdünnten und abgekühlten Phosphorsulfochlorid in kleinen Portionen hinzugegossen, mit der Vorsicht, dass keine merkliche Reaktion eintrat, um die Bildung des Di- und Tripiperidids zu verhüten. Die Bildung dieser Nebenprodukte wurde aber doch oft trotz aller an-

geführten Massregeln beobachtet. Daher wandte ich statt des berechneten einen Moleküls Phosphorsulfochlorid zwei Moleküle an und verhinderte so mit Leichtigkeit die Entstehung störender Nebenprodukte.

Nach Hinzufügen des ersten Tropfen von Piperidin trat bereits die Ausscheidung von salzsaurem Piperidin, dessen Menge sich bei weiterem Zusatz beträchtlich vermehrte, ein. Da sich jedoch noch ein starker Geruch nach Piperidin bemerkbar machte, erhitzte ich zur Vollendung der Reaktion 12 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten der gelben breiigen Masse wurde das salzsaure Piperidin abfiltriert und das Chlorphosphin von Benzol durch Destillation im Wasserbade befreit, bis ein rotes Oel, das bei längerem Stehen eine zähes Harz von derselben Farbe absetzte, zurückblieb. Durch Fractionieren im Vacuum erhielt ich das Oel rein.

Die Analysen ergaben:

Chlorbestimmung:

I. 0,6265 gr. Substanz lieferten 0,8161 gr. Ag Cl, entsprechend 0,20189 gr. Cl = 32,22 % Cl.

II. 0,3907 gr. Substanz gaben 0,5150 gr. Ag Cl, entsprechend 0,1274 gr. Cl = 32,86 % Cl.

Schwefelbestimmung:

0,2395 gr. Substanz gaben 0,2603 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,03575 gr. S = 14,93 % S.

Phosphorbestimmung:

0,3907 gr. Substanz gaben 0,1950 gr. $P_2O_7Mg_2$, entsprechend 0,05446 gr. P = 13,94 % P.

Verbrennung:

0,1277 gr. Substanz verbrannten zu 0,0508 gr. H_2O, entsprechend 0,00564 gr. H = 4,42 % H und zu 0,1287 gr. CO_2, entsprechend 0,0351 gr. C = 27,45 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,1635 gr. Substanz lieferten bei 24° C. und 760 mm Barometerstand 9,6 ccm N, entsprechend 0,01076 gr. N = 6,58 % N.

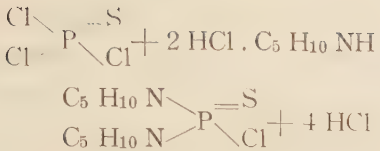
berechnet für $S:P.C_5H_{10}N.Cl_2$,		**gefunden**	
			II.
Cl	32,57	32,22	32,86
S	14,68	14,93	
P	14,22	13,94	
H	4,59	4,42	
C	27,52	27,49	
N	6,42	6,58	

Die Darstellung der reinen Verbindung war jedoch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da sich das Rohproduct beim Fractionieren oft plötzlich unter Zersetzungserscheinungen wie Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine glasartige Masse verwandelte. Im Durchschnitt erhielt ich von zwölf Fraktionen nur zwei Mal Ausbeute. Daher versuchte ich, wie es schon Hülsberg[1]) mit dem entsprechenden Chlorphosphin des Diäthylamin gelungen war, das Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin durch Destillation mit Wasserdämpfen zu isolieren, was ein recht gutes Resultat ergab, sodass ich

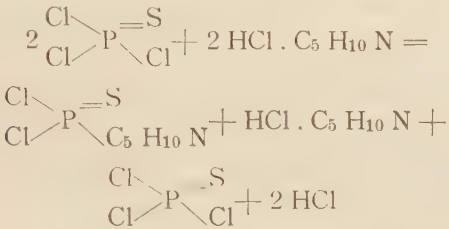
[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

später, wie folgt, verfuhr: 40 gr. Piperidin verdünnte ich auf das Zehnfache mit Benzol und liess diese Lösung dann aus einem Tropftrichter in einen 2 Liter-Rundkolben tropfen, der 80 gr. Phosphorsulfochlorid, das nur wenig verdünnt, aber sehr gut abgekühlt war, enthielt. Der Kolbeninhalt wurde noch zur vollständigen Umsetzung 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, das salzsaure Piperidin nach dem Erkalten durch Absaugen entfernt und das Benzol im Wasserbade abdestilliert. Nun wurde das Chlorphosphin mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei das Phosphorsulfochlorid zuerst und ziemlich plötzlich unter theilweiser Zersetzung überging und zuletzt nur eine kleine Menge einer festen dunklen Masse zurückblieb. Geringe Mengen des Körpers zersetzten sich hierbei. Um das Oel vollkommen von Phosphorsulfochlorid und dessen Zersetzungsprodukten zu befreien, wurde es mehrere Male mit Wasser behandelt, dann im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und der Aether im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Das so erhaltene Produkt war genügend rein und geeignet zur Darstellung von Derivaten.

Eine andere Gewinnung des Monopiperidin N-sulfochlorphosphins fand ich bei einer Synthese zur Darstellung des Dipiperidin-N sulfochlorphosphins. Dieselbe sollte nach der Gleichung:



verlaufen, es bildete sich aber statt des Dipiperidins das Monopiperidin gemäss der Formel:



In xylolhaltiger Lösung erhitzte ich 15 gr. Phosphorsulfochlorid mit 10 gr. salzsaurem Piperidin am Rückflusskühler erst 3 Tage im Wasserbade, dann im Oelbade auf 110 ° und schliesslich auf 130—150 °, sodass stets eine schwache, jedoch regelmässige Salzsäureentwickelung stattfand. Das Aufhören derselben zeigte die Beendigung der Reaction an. Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Piperidin abgesaugt und das Xylol im Vacuum abdestilliert. Es blieb ein schwarzbraunes Oel zurück, das einen intensiven Teergeruch besass. Aus diesem wurde das Chlorphosphin durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen.

Die Stickstoffsbestimmung ergab:

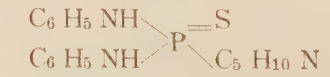
0,1591 gr. lieferten bei 15 ° C. und 750 mm Barometerstand 9,3 ccm N, entsprechend 0,010736 gr. N = 6,75 % N.

für S : P $(C_5 H_{10} N)_2 Cl$		für S : P . $C_5 H_{10} N Cl_2$
berechnet:	**gefunden:**	**berechnet:**
N 10,51	6,75	6,42

Das Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin bildet eine klare farblose Flüssigkeit von intensiv-kampherähnlichem Geruch mit einem specifischen Gewicht von 1,3092 bei 17 ° C. In Aether, Alkohol und Benzol ist es leicht, in Wasser dagegen wie auch in verdünnter Natronlauge und Salzsäure unlöslich. Erst nach längerem Kochen mit concentrierter Natronlauge erfolgt gänzliche Zersetzung der Verbindung in freies Amin, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff.

Derivate des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

Dianilid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Wie R. Hülsberg [1]) gezeigt hat, bildet das Anilin mit den primären Aminen des N-Sulfochlorphosphins wohl charakterisierte Verbindungen. Es lag

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

daher die Möglichkeit nahe, auf ähnliche Weise ein analoges Anilid, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5\,H_{10}\,N + 4\,C_6H_5NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5\,H_{10}\,N + 2\,HCl\,.\,C_6H_5NH_2$$

verlaufen musste, zu erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 4 gr. Monopiperidin - N - sulfochlorphosphin mit 6 gr. Anilin, welches vorher frisch destilliert war, in einem kleinen Rundkolben auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 10 Minuten erstarrte die anfangs klare Flüssigkeit plötzlich zu einer festen weissen krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zur Entfernung des hierbei entstandenen salzsauren Anilins mit heissem Wasser solange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Aus dem festen Rückstande erhielt ich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol und Trocknen auf Thonplatten das Dianilid rein.

Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

0,1282 gr. Substanz gaben bei 14° C. und 746 mm Barometerstand 14,2 ccm N, entsprechend 0,016395 gr. N = 12,79 % N.

Schwefelbestimmung:

0,1724 gr. Substanz lieferten 0,1236 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,016975 gr. S = 9,85 % S.

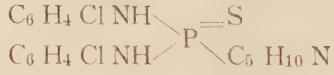
berechnet:	für $C_5H_{10}N.S:P.(C_6H_5NH)_2$,	gefunden:
N 12,72		12,79
S 9,67		9,85

Das Monopiperidindianilin-N-phosphinsulfid krystallisiert aus Alkohol in kurzen feinen Nädelchen, dagegen aus Benzol in langen Nadeln, die wie Schneeflocken zusammengeballt sind. Es schmilzt bei 199 ° C., ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether und unlöslich in Wasser.

In heisser concentrierter Salzsäure löst es sich, wenn auch schwer, auf, und fällt bei Zusatz von viel Wasser wieder aus.

Von verdünnter Natronlauge wird das Phosphinsulfid in keiner Weise angegriffen; erst nach mehrtägigem Kochen mit stark concentrierter Natronlauge auf dem Wasserbade erfolgte gänzliche Zersetzung der Verbindung in freies Amin, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

Di-m. chloranilid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Im Wesentlichen wird diese Verbindung ganz ähnlich dem Anilid erhalten. Es wurden 1 Molekül (2,18 gr.) Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin mit 4 Molekülen (5,10 gr.) m. Chloranilin im Rundkolben, der mit einem

Steigrohr versehen war, auf dem Wasserbade erhitzt. Bald schied sich eine weisse krystallinische Masse aus, die aber erst nach 6 Stunden völlig trocken war. Um etwa noch vorhandenes freies Chloranilin besser auswaschen zu können, wurde nach dem Erkalten Essigsäure hinzugesetzt und dann das salzsaure wie essigsaure Salz mit viel Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Der Rückstand wurde auf Thonplatten im Vacuumexsiccator getrocknet und in heissem Alkohol gelöst. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Nadeln erhielt ich durch Umkrystallisieren aus Benzol als vollkommen reine Verbindung.

Stickstoffbestimmung:

0,1806 gr. Substanz ergaben bei 24 ° C. und 766 mm Barometerstand 16,8 ccm, entsprechend 0,01899 gr. N = 10,52 % N.

	berechnet:	**gefunden:**
N	10,50	10,52

Das Monopiperidin m-chloranilin-N-phosphinsulfid krystallisiert aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, die sich wie Wolle zusammenballen und bei 150—152 ° schmelzen, aus Benzol in feinen dünnen Nadeln, vom Schmelzpunkt 148—149 °. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, wenig in Aether und unlöslich in Wasser. Gegen verdünnte Natronlauge ist es selbst bei längerem Kochen völlig beständig.

Diphenylhydrazid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

$$\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5H_{10}N$$

Nachdem von Oster [1]) gezeigt worden ist, dass durch Einwirkung gewisser anorganischer Chloride auf Phenylhydrazin Hydrazone und Hydracide sich bilden, stellte ich, gestützt auf die Ergebnisse F. Hofmann's [2]) und R. Hülsberg's [3]) Versuche über die Reactionsfähigkeit des Phenylhydrazins auf Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin an.

Zu diesem Zwecke wandte ich dieselben molekularen Mengenverhältnisse an, wie bei der Darstellung obiger Verbindungen genommen waren, infolgedessen die Reaction nach folgendem Schema verlief:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5H_{10}N + 4\,C_6H_5NHNH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!<\!C_5H_{10}N + 2\,HCl\,.\,C_6H_5NHNH_2$$

1 Molekül (3 gr.) Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin fügte ich zu 4 Molekülen (6 gr.) frisch fraktioniertem Phenylhydrazin und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit erstarrte der

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1890.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Kolbeninhalt zu einer festen, aufgeblähten Masse, die eine durch salzsaures Phenylhydrazin verursachte gelblich weisse Farbe besass. Zur Entfernung des salzsauren Salzes wusch ich so lange mit warmem Wasser aus, als noch Spuren von Chlor nachweisbar waren. Das zurückbleibende Phenylhydrazid, das sich im feuchten Zustande allmählig verändert, trocknete ich auf Thonplatten im Vacuumexsiccator und erhielt es durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein. Bei der

Stickstoffbestimmung

ergaben 0,1171 gr. Substanz bei 17 ° C. und 766 mm Barometerstand 19,5 ccm N, entsprechend 0,02281 gr. N = 19,48 % N.

	berechnet:	**gefunden:**
N	19,39	19,48

Dies Phosphin bildet feine flockige Krystalle (Federn), die denen des Monopiperidin-N-sulfophosphinanilids aus Benzollösung gleichen. Es schmilzt bei 158 ° C., ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether weniger leicht löslich.

Durch längeres Liegen an feuchter Luft wie auch durch heisses Wasser verändert es sich, indem es sich mit einer rötlichen Schicht überzieht.

Verdünnte Natronlauge vermag es, selbst durch längeres Kochen, nicht zu zerlegen.

Einwirkung des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins auf Diäthylamin.

Wie Hülsberg[1]) durch Einwirkung des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins auf Piperidin ein Dipiperidid erhalten hat, versuchte ich umgekehrt aus dem primären Piperidin-N-sulfochlorphosphin ein Diäthylamid darzustellen.

Der Versuch scheiterte jedoch daran, dass beim Auswaschen des hierbei ausgeschiedenen Niederschlages, zur Entfernung des entstandenen salzsauren Salzes selbst nach dem Trocknen auf Thonplatten Zersetzung des gebildeten Körpers eintrat.

Diäthylester des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

$$\begin{matrix} C_2H_5O \diagdown & & \\ & P & \begin{matrix} = S \\ \diagdown C_5H_{10}N \end{matrix} \\ C_2H_5O & & \end{matrix}$$

G. Schulze[2]) stellte den Anilin-N-phosphinsäureäthylester durch Erhitzen des betreffenden Phosphins mit absolutem Alkohol dar. Es gelang mir jedoch nicht, den N-Sulfophosphinester auf analoge Weise zu erhalten.

Ein zweiter Versuch, den Ester, nach der von Kärsten[3]) und von Hülsberg[4]) bei der Gewinnung

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

von N-Sulfochlorphosphinestern angewandten Methode, durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorphosphin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!> P \!\!< \begin{matrix} S \\ C_5 H_{10} N \end{matrix} + 2\, C_2 H_5 ONa =$$

$$\begin{matrix} C_2 H_5 O \\ C_2 H_5 O \end{matrix} \!\!> P \!\!< \begin{matrix} S \\ C_5 H_{10} N \end{matrix} + 2\, Na\, Cl$$

zu gewinnen, führte zu guten Resultaten.

In mehr als 2 Molekülen (ca. 10 gr.) absoluten Alkohol wurden unter Kühlung in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 1,7 gr. metallisches Natrium gelöst.

In diese trübe Lösung, die einem Gehalte von 3,4 gr. Natriumalkoholat entsprach, wurden 1 Molekül (5,4 gr.) Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin eingetragen, nach deren Mischung sofort ein weisser Niederschlag von dem sich bildenden Chlornatrium entstand. Hierauf wurde die Flüssigkeit noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch der anfangs weissliche Inhalt jetzt eine schwach gelbe Farbe angenommen hatte. Zur Trennung vom überschüssigen Alkohol wurde der Inhalt im Scheidetrichter mit viel Wasser versetzt und geschüttelt, wobei sich der Ester als ein schwach gelbes Oel am Boden abschied. Der Ester wurde mit Aether ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt und zum völligen Trocknen mit kohlensaurem Kali versetzt. Nach häufigem Umschütteln und 12stündigem Stehen wurde der Aether abdestilliert und das Oel der Vacuumdestillation unterworfen.

Der Versuch bewies die Richtigkeit der von Hofmann [1]) angeführten Behauptung, dass derartige Ester nur glatt und unzersetzt im luftverdünnten Raum destillierbar sind, wenn sie vollkommen chlorfrei sind.

Die Analyse zeigte:

Schwefelbestimmung:

0,2290 gr. Substanz ergaben 0,2315 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0318 gr. S = 13,50 % S.

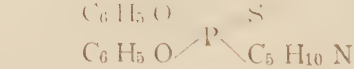
Phosphorbestimmung:

0,2290 gr. Substanz lieferten 0,1100 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,03072 gr. P = 13,40 % P.

	berechnet:	gefunden:
S	13,50	13,89
P	13,08	13,41

Der Monopiperidin-N-sulfophosphinsäure-äthylester destilliert bei einem Druck von 10 mm und 138 ° C. in Gestalt einer wasserhellen öligen Flüssigkeit, die an der Luft und gegen Wasser sehr beständig ist. In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig löst sie sich in jedem Verhältnis, in verdünnter Natronlauge dagegen nicht. Bei 16 ° C. zeigt sie das specifische Gewicht 1,0433.

Phenylester des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Früher war durch Wallach und Heymer[1]) und später durch Schulze[2]) ein Anilin-N-phosphinsäurephenylester erhalten worden. Später stellte Otto[3]) den Diphenylamin-N-phosphinsäurephenylester dar.

Während diese Ester der Oxychlorphosphine jedoch durch directe Einwirkung der betreffenden Chloride auf Phenol erhalten wurden, wollte mir die Darstellung des Phenolesters des Sulfochlorphosphins auf diese Weise nicht gelingen.

Ein anderer Versuch, analog der Gewinnung des N-Sulfophosphinsäure-äthylesters führte zum gewünschten Ziele.

Danach wurden 2 Moleküle (5,8 gr.) Phenolnatrium, die durch Erhitzen von 5,7 gr. in Benzol gelöstem Phenol und 1,4 gr. metallischem Natriums entstanden waren, mit 1 Molekül (5,4 gr.) Monopiperidin-sulfochlorphosphin 36 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde von entstandenem Kochsalz abfiltriert und das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert. Da der Phenolester sich jedoch beim Fraktionieren im Vacuum theilweise zersetzte, so wurde er nur annähernd rein erhalten.

Es ergab die

Phosphorbestimmung:

0,3156 gr. Substanz lieferten 0,1120 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,03127 gr. P = 9,92 % P.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1875.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

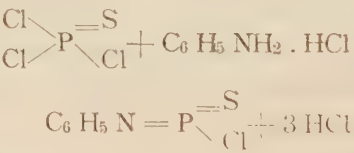
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

	berechnet:	gefunden:
P	9,31	9,92

Der Monopiperidin-N-sulfophosphinsäure-phenylester destilliert bei einem Druck von 10 mm und 195—200 ° C. unter schwacher Zersetzung als eine fast wasserhelle Flüssigkeit über, die an der Luft und gegen Wasser ziemlich beständig ist. Sie besitzt ein specifisches Gewicht von 1,1871 bei 16 ° C. Mit Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist sie in jedem Verhältnis mischbar.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf primäres Piperidin-N-sulfochlorphosphin.

A. Michaelis und Schröter [1]) und später Kärsten [2]) haben durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin Sulfophosphazobenzolchlorid nach der Gleichung:



$$Cl_2P(=S)Cl + C_6H_5NH_2 . HCl = C_6H_5N=P(=S)Cl + 3\,HCl$$

erhalten.

In ähnlicher Weise wurde an Stelle des Phosphorsulfochlorids Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin mit salzsaurem Anilin in Reaktion gebracht. Eine dem

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 26, 490.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Sulfophosphazobenzolchlorid entsprechende Verbindung nach der Formel:

$$Cl_2P(=S)C_5H_{10}N + C_6H_5NH_2 . HCl =$$

$$C_6H_5N = P(=S)C_5H_{10}N + 3\,HCl$$

entstand aber nicht.

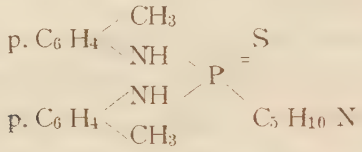
Beim ersten Versuche wurden 1 Molekül salzsaures Anilin und 2 Moleküle Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, sodass mässige Salzsäureentwickelung erfolgte. Da diese aber bald ganz nachliess, erhitzte ich im Oelbade auf 130 °, wodurch sich alsbald die ganze Masse schwarz färbte und unter stürmischer Salzsäureentwickelung vollkommene Zersetzung eintrat.

Ebenso fand bei einem zweiten Versuch, bei welchem zwar nicht über 100 ° C. aber doch längere Zeit erhitzt wurde, eine totale Zersetzung ein.

Bei dem dritten Versuche verfuhr ich sonst genau wie bei dem zweiten, nur mit der Aenderung, dass ich mit Benzol verdünnte. Ein dreimonatliches Erhitzen auf dem Wasserbade lieferte Krystalle, deren Schmelzpunkt zeigte, dass sich nicht das gesuchte Produkt, sondern nur das Dianilid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins gebildet hatte.

Di-p.toluidid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

Aehnlich wie das Anilid, konnte ich ein p.Toluidid:



darstellen, indem ich vier Moleküle trocknes p.Toluidin in einem Kölbchen verflüssigte und darauf ein Molekül Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin hinzusetzte. Es trat sofort Reaktion ein, die ich noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützte. Nach dem Erkalten wurde das Produkt, das ein festes compaktes krystallinisches Gefüge besass, mit heissem Wasser genügend ausgewaschen, um es von salzsaurem und etwa freiem p.Toluidin zu befreien. Zur weiteren Reinigung des zurückbleibenden Phosphins bedurfte es eines einmaligen Umkrystallisierens aus Alkohol.

Es ergab die

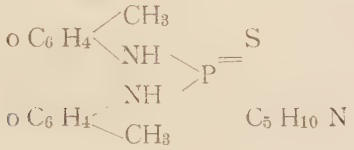
Stickstoffbestimmung:

0,1934 gr. Substanz erzeugten bei 13 ° C. und 766 mm Barometerstand 19,3 ccm N, entsprechend 0,02298 gr. N = 11,89 % N.

berechnet:	gefunden:
N 11,70	11,89

Das Monopiperidin-p.toluidin-N-phosphinsulfid krystallisiert in feinen weissen glänzenden Nädelchen, die bei 190° C. schmelzen, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether schwer, in Wasser unlöslich und gegen verdünnte Natronlauge beständig sind. In heisser überschüssiger concentrierter Salzsäure lösen sie sich auf, fallen aber beim Verdünnen mit viel Wasser wieder aus.

Di-o.toluidid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Die Darstellung dieses Phosphins verläuft in ähnlicher, aber nicht so glatter Weise wie die der Paraverbindung. Wie beim Anilin, ist es auch hier gut, das o.Toluidin vorher frisch zu destillieren, weil sonst das entstandene Phosphin leicht rötlich gefärbt und dann schwer rein zu erhalten ist.

Es zeigte sich, dass weder beim Erhitzen auf dem Wasser- noch auf dem Oelbade das Reactionsgemenge erstarrte, sondern dass es nur eine dickflüssige zähe Consistenz annahm, bezw. bei zu hoher Temperatur sich unter Bildung weisser Nebel zersetzte. Behandelte man die zähe Masse zur Entfernung des salzsauren Toluidins mit Wasser, so ging alles, mit Ausnahme

einer dünnen Oelschicht, die sich als das angewandte Sulfochlorphosphin erwies, in Lösung. Die Reaction war also entweder noch nicht eingetreten, oder beigemengte Verunreinigungen bewirkten bei Zusatz von Wasser die Zersetzung der gesuchten Verbindung.

Da mir letzteres am wahrscheinlichsten erschien, erhitzte ich in denselben Mengenverhältnissen wie beim p.Toluidid die Reagenzien ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade und dann kurze Zeit im Oelbade auf 130 ° C. Die gebildete syrupartige Masse strich ich in dünnen Schichten auf poröse Thonplatten und trocknete dieselbe solange im Vacuumexsiccator, bis sie in vollkommen feste, gebranntem Kalk ähnliche Stücke übergegangen war. Durch Auswaschen mit warmem Wasser und zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich die gewünschte Verbindung.

Stickstoffbestimmung:

0,1763 gr. Substanz ergaben bei 15 ° C. und 756 mm Barometerstand 18,0 ccm N, entsprechend 0,02097 gr. N = 11,89 % N.

	berechnet:	gefunden:
N	11,70	11,89

Das Monopiperidin-o.toluidin-N-phosphinsulfid krystallisiert in wasserhellen feinen Nädelchen und schmilzt bei 139 ° C. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig ist es leicht, in Aether schwer löslich; gegen Wasser wie verdünnte Natronlauge ist es beständig.

Dipseudocumidid des primären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

Da W. Kärsten [1]) gezeigt hatte, dass die Chloratome des Phosphorsulfochlorids leicht durch Pseudocumidin ersetzbar sind, so war auch hier ein Pseudocumidid:

$$(C H_3)_3 C_6 H_2 NH \diagdown \quad = S$$
$$(C H_3)_3 C_6 H_2 NH \diagup P \diagdown C_5 H_{10} N$$

zu erwarten.

Zur Darstellung erhitzte ich 1 Molekül Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin mit 4 Molekülen Pseudocumidin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange, bis der Kolbeninhalt allmählig zu einer festen trockenen krystallinischen Masse erstarrt war, was nach ca. 12 Stunden eintrat. Das hierbei gebildete salzsaure Salz wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Das zurückbleibende Pseudocumidid erhielt ich nach dem Trocknen auf Thonplatten und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein.

Stickstoffbestimmung:

0,1394 gr. Substanz lieferten bei 23 ° C. und 766 mm Barometerstand 12 ccm N, entsprechend 0,01364 gr. N = 9,78 % N.

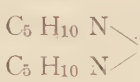
---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

	berechnet:	gefunden:
N	10,12	9,78

Das Monopiperidin - pseudocumol - N - phosphinsulfid krystallisiert in feinen schneeweissen Nadeln und schmilzt bei 135—136 ° C. Im Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht, schwer in Aether; gegen Wasser sowie verdünnte Natronlauge ist es beständig.

Secundäres Piperidin-N-sulfochlorphosphin.



Die von Anschütz und Emery[1]) zur Darstellung eines secundären Phenyl-N-sulfochlorphosphins angestellten Versuche liessen erwarten, dass sich die Bildung eines gleichen N-Sulfochlorphosphins des Piperidins in ähnlicher Weise vollziehen würde, wie die der von A. Michaelis und von Soden[2]) und später von Schulze[3]) eingehender studierten secundären N-Oxychlorphosphine des Anilins.

Letzterer wandte hierbei 2 Moleküle reines salzsaures Anilin an, die er mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Er erhielt ein Gemisch von primärem und secundärem Anilin-N-oxychlorphosphin, die durch Wasser getrennt werden konnten. Wie jedoch schon im Anfang nachgewiesen, entstand bei mir, indem ich in analoger Weise salzsaures Piperidin mit Phosphorsulfochlorid erhitzte, nur das primäre Produkt.

Ein zweiter Versuch, den ich gestützt auf die Untersuchungen von Hülsberg[4]) anstellte, führte zu guten Resultaten. Wie dieser durch Einwirkung von

[1]) Annalen der Chemie 253, 118.
[2]) Annalen der Chemie 229, 335.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

primärem Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin auf Diäthylamin das secundäre Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin erhielt, so entstand bei mir in gleicher Weise aus Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin und Piperidin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!-\!C_5H_{10}N + 2\,C_5H_{10}NH =$$

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!S\!-\!Cl + HCl\,.\,C_5H_{10}NH$$

der gewünschte secundäre Körper.

Zur Darstellung liess ich 2 Moleküle (5 gr.) mit viel Aether verdünntes Piperidin zu 1 Molekül (7 gr.) mit wenig Aether versetztes und sehr gut abgekühltes Monopiperidin-N-sulfochlorphosphin hinzutropfen. Durch stetes Umschütteln des Kolbens sorgte ich dafür, dass sich die Reaktion nicht zu einer merklichen steigerte. Nach dem Mischen beider Reagenzien zeigte die Flüssigkeit nur eine milchige Trübung und besass noch starken Geruch nach Piperidin. Sie wurde daher noch ca. 15 Minuten bis zum schwachen Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Das jetzt in beträchtlicher Menge abgeschiedene salzsaure Piperidin filtrierte ich von der noch warmen Flüssigkeit ab und verdunstete den Aether des Filtrats im Vacuumexsiccator. Der hinterbliebene gelblich weisse Rückstand wurde zur Trennung von beigemengten öligen Verunreinigungen auf poröse Thonplatten gestrichen und 24 Stunden im Vacuumexsiccator sich selbst überlassen.

Das gebildete feste krystallinische Gemenge wusch ich zur völligen Entfernung des salzsauren Piperidins mit heissem Wasser solange aus, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Nach abermaligem 24stündigem Trocknen erhielt ich dann das Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin aus Aether umkrystallisiert rein.

Die Analyse ergab:

Chlorbestimmung:

0,2438 gr. Substanz lieferten 0,1283 gr. Ag Cl, entsprechend 0,03174 gr. Cl = 13,02 % Cl.

Schwefelbestimmung:

0,2822 gr. Substanz gaben 0,2505 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0344 gr. S = 12,19 % S.

Phosphorbestimmung:

0,2675 gr. Substanz gaben 0,1158 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,03234 gr. P = 12,08 % P.

Verbrennung:

0,2560 gr. Substanz verbrannten zu 0,1758 gr. H_2O, entsprechend 0,019533 gr. H = 7,63 % H und zu 0,4261 gr. CO_2, entsprechend 0,11621 C = 45,39 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,2144 gr. Substanz lieferten bei 16° C. und 766 mm Barometerstand 18,9 ccm N, entsprechend 0,022213 gr. N = 10,36 % N.

berechnet: für $S=P(C_5H_{10}N)_2Cl$		**gefunden:**
Cl	13,32	13,02
S	12,01	12,19
P	11,71	12,08

H	7,50	7,63
C	45,02	45,39
N	10,51	10,36

Das secundäre Piperidin-N-sulfochlorphosphin krystallisiert aus Aether in rhombischen Säulen, die die Flächen des Prismas, der Pyramide und des Pinakoids aufweisen.

Das Chlorid schmilzt bei 98 ° C. Es ist in Aether sehr leicht, in Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig leicht und in Wasser unlöslich.

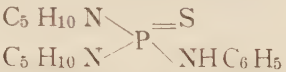
In heisser überschüssiger Salzsäure löst es sich allmählig auf, wird aber selbst durch viel Wasser nicht wieder ausgefüllt.

Nach längerem Aufbewahren an der Luft werden die Krystalle undurchsichtig, indem sie sich mit einer weissen Schicht überziehen.

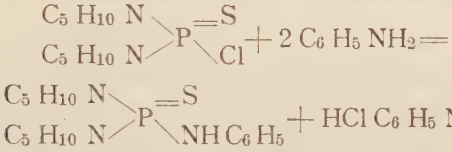
Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird das Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin gespalten in freies Amin, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff.

Derivate des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

Monoanilid des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Die Bildung dieses Körpers gestaltete sich analog der des zu Anfang beschriebenen Monopiperidins. Nach der Formel:



wurde bei der Einwirkung von Anilin auf Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin einerseits das Cl-Atom durch den Anilinrest C_6H_5NH ersetzt, während anderseits das freigewordene Cl und H mit einem weiteren Anilinatom in Form von salzsaurem Anilin als Nebenprodukt entstand.

Zur Darstellung gab ich zu 2 Molekülen (2 gr.) frisch fraktionirten Anilins ein Molekül (3 gr.) Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin und erwärmte die Mischung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit schmolzen die Krystalle im Anilin, sodass der ganze Inhalt eine klare Flüssigkeit bildete, die sich jedoch bald

in einen weissen Brei verwandelte. Derselbe wurde auf Thonplatten gestrichen und im Vacuumexsiccator solange aufbewahrt, bis die ganze Masse zu einem festen weissen Pulver erstarrt war. Zur Entfernung des salzsauren Anilins wurde dieses wiederholt mit heissem Wasser gewaschen. Der kryptokrystallinische Rückstand erwies sich als chlorfrei und wurde nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisiert. So erhielt ich ein analysenreines Produkt, dessen Stickstoffbestimmung folgendes Resultat zeigte:

0,1341 gr. Substanz gaben bei 17 ° C. und 766 mm Barometerstand 15,1 ccm N, entsprechend 0,01766 gr. N = 13,17 %.

berechnet:	gefunden:
N 13,00	13,17

Das Dipiperidin-N-sulfophosphinanilid bildet reinweisse Nädelchen, die bei 112 ° C. schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge werden dieselben nicht angegriffen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf secundäres Piperidin-N-sulfochlorphosphin.

Da bei der Herstellung eines gemischten tertiären Körpers das Phenylhydrazin auf das primäre Piperidin-N-sulfochlorphosphin sehr leicht einwirkte, stellte ich entsprechende Versuche mit dem secundären Chlor-

phosphin an, wobei die Reaktion analog der eben beschriebenen Verbindung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_5\,H_{10}\,N \\ C_5\,H_{10}\,N \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} =S \\ Cl \end{matrix} + 2\,C_6\,H_5\,NHNH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_5\,H_{10}\,N \\ C_5\,H_{10}\,N \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} =S \\ NH\,NH\,C_6\,H_5 \end{matrix} + HCl\,.\,C_6\,H_5\,NHNH_2$$

verlaufen sollte. Ich konnte jedoch auf keine Weise zum Ziel gelangen, da bei niedriger, selbst andauernder Temperatur die Reagenzien nicht aufeinander einwirkten, während sie sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung weisser Dämpfe zersetzten.

p.Toluidid des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.

$$\begin{matrix} C_5\,H_{10}\,N \\ C_5\,H_{10}\,N \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} =S \\ p.\,C_6\,H_4\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ NH \end{matrix} \end{matrix}$$

2 Moleküle trocknes p.Toluidin erhitzte ich mit einem Molekül Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin in einem Becherglase eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach Lösung beider Körper trat die Reaktion allmählig ein, sodass schliesslich die Mischung zu einer weissen festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde in der Reibschale mit heissem Wasser mehrere Male ausgewaschen und der blendend weisse Rückstand, welcher sich als vollkommen chlorfrei erwies, nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisiert. Nach dem Abtrocknen der Mutterlauge einer zweiten Krystallisation unterworfen, erhielt ich die Krystalle rein.

Stickstoffbestimmung:

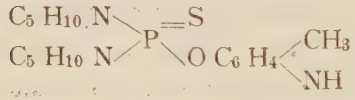
0,1195 gr. Substanz lieferten bei 25 ° C. und 768 mm Barometerstand 13 ccm N, entsprechend 0,01466 gr. N = 12,27 % N.

	berechnet:	gefunden:
N	12,46	12,27

Das Dipiperidin - N - sulfophosphin - p.toluidid bildet feine seidenglänzende Nadeln; es schmilzt bei 155 bis 157 ° C. In Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig ist es leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich; gegen verdünnte Natronlauge ist es beständig.

In heisser überschüssiger Salzsäure löst es sich allmählig auf und wird durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgeschieden.

o.Toluidid des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich auf dem Wasserbade 1 Molekül Dipiperidin - N - sulfochlorphosphin mit 2 Molekülen reinem o.Toluidin in einem Kölbchen, das mit einem Steigrohr versehen war. Nachdem die Krystalle des Chlorphosphins sich in der Flüssigkeit gelöst hatten, trat die Reaktion allmählig ein, und war nach ca. 30 Minuten beendet. Die entstandene breiige weisse Masse liess ich auf Thonplatten

erstarren, und wusch das salzsaure Toluidin mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen löste ich den Rückstand in Aether, aus welchem sich das Toluidid in gut ausgebildeten Krystallen abschied.

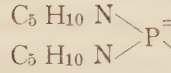
Stickstoffbestimmung:

0,1602 gr. Substanz gaben bei 16 ° C. und 767 mm Barometerstand 17 ccm N, entsprechend 0,02003 gr. N = 12,50 % N.

	berechnet:	**gefunden:**
N	12,46	12,50

Das Dipiperidin - o.toluidin - N - phosphinsulfid krystallisiert begrenzt durch Prisma Doma und gerader Endfläche in monoklinen Formen. Es schmilzt bei 93 ° C. In Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht, in Alkohol schwer und in Wasser garnicht. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge bleibt es beständig.

Aethylester des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Die Bildung dieses Esters ist ähnlich der des Diäthylesters.

Ein Molekül mit überschüssigem Alkohol dargestelltes Natriumalkoholat vermischte ich mit einem Molekül in absolutem Alkohol gelösten Dipiperidin-N-

sulfochlorphosphin 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Die Reaktion erfolgte sofort unter Abscheidung von Chlornatrium. Von diesem filtrierte ich nach dem Erkalten ab und schüttelte die alkoholische Lösung mehrere Male mit viel Wasser und weiter zur Aufnahme des Esters mit Aether aus. Ueber Pottasche getrocknet, erhielt ich nach Verdunstung des Letzteren eine gelbliche Flüssigkeit, die einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali aufbewahrt und dann unter vermindertem Druck destilliert wurde.

Schwefelbestimmung:

0,2318 gr. Substanz lieferten 0,0211 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0276 gr. S = 11,91 % S.

Phosphorbestimmung:

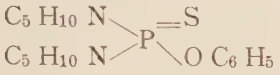
0,2318 gr. Substanz gaben 0,0953 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0266 gr. P = 11,48 % P.

	berechnet:	gefunden:
S	11,59	11,91
P	11,27	11,48

Der Dipiperidin-N-sulfophosphinsäureester destilliert bei einem Druck von 10 mm und 191 ° C. unzersetzt. Er besitzt bei 16 ° C. das specifische Gewicht 1,0033, ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit und zeigt schwach aromatischen Geruch.

In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig ist der Ester leicht, und in Wasser unlöslich; gegen verdünnte Natronlauge ist er beständig.

Phenylester des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins.



Zunächst versuchte ich die Darstellung dieses Esters auf directem Wege, indem ich ein Molekül frisch destillirten Phenols auf ein Molekül Dipiperidin-N-sulfochlorphosphin einwirken liess. Letzteres löste sich leicht in Phenol und ich erhitzte nun die Lösung im Oelbade auf ca. 100 ° C. Als nach 2 Stunden keine Einwirkung stattgefunden hatte, steigerte ich die Temperatur allmählig, wobei aber gegen 140 ° C. bei lebhafter Salzsäureentwickelung vollkommen Zersetzung eintrat.

Bei dem zweiten Versuch durch Einwirkung von einem Molekül Phenolnatrium auf ein Molekül des secundären Piperidin-N-sulfochlorphosphins in Xylollösung gelang es mir, den Ester, allerdings in nur geringen Mengen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke erwärmte ich zunächst die entsprechenden Mengen von trocknem Phenol mit metallischem Natrium in Xylol, bis alles Natrium in Natriumphenylat übergeführt war. Alsdann setzte ich die entsprechende Menge des Phosphins zu und erhitzte die Mischung am Rückflusskühler im Oelbade allmählig von 130 ° bis auf 150 ° C. Als nach 48 Stunden die Umsetzung als vollständig betrachtet wurde, filtrierte ich

von der noch warmen Lösung das Chlornatrium ab, und trennte dieselbe vom Xylol durch Destillation im luftverdünnten Raume. Eine Probe des Esters, der als eine dicke zähe Flüssigkeit zurückgeblieben war, zersetzte sich bei einem Destillationsversuch im Vacuum. Die dickflüssige Masse wurde deshalb in eine Krystallschale gegossen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 14 Tagen hatten sich aus der syrupartigen Masse feine lange Nadeln ausgeschieden. Dieselben wurden auf Thonplatten im Vacuumexsiccator getrocknet und durch wiederholtes vorsichtiges Betropfen mit Aether von anhaftender Mutterlauge getrennt.

Die Analyse ergab:

Schwefelbestimmung:

0,0582 gr. Substanz lieferten 0,0441 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0061 gr. S = 10,43 % S.

Phosphorbestimmung:

0,0582 gr. Substanz ergaben 0,0206 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,005753 gr. P, diese = 9,88 % P.

	berechnet:	gefunden:
S	10,00	10,43
P	9,57	9,88

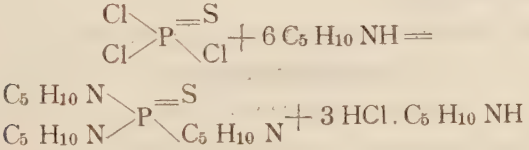
Der Phosphin-N-sulfophosphinsäurephenylester schmilzt bei 108° C. und ist in Alkohol, Aether, Xylol, Chloroform und Eisessig löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Beim Destillieren, selbst im luftverdünnten Raum, zersetzt er sich.

Tertiäres Piperidin-N-phosphinsulfid.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, haben Schiff[1]), Chevrier[2]) und später Schwarze[3]) durch Versuche bewiesen, dass durch direkte Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine wie Anilin, oder auf Phenol Verbindungen erhalten werden können, in denen sämmtliche Chloratome des Phosphorsulfochlorids durch Radikale ersetzt worden sind.

Ferner stellten in ähnlicher Weise Werner[4]) das Tripiperidin-N-phosphinoxyd aus Phosphoroxychlorid und Piperidin dar und J. Grossheim[5]) das Tri-Tetrahydrochinolin-N-phosphinsulfid aus Phosphorsulfochlorid und Tetrahydrochinolin.

Ganz analog eben angeführter Untersuchungen erhielt ich das gewünschte Produkt nach folgender Gleichung:



---

[1]) Annalen der Chemie 101, 320.
[2]) Zeitschr. für Chemie 11, 539.
[3]) Journ. für prakt. Chemie 10, 233.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Zur Ausführung des Versuches liess ich 1 Molekül Phosphorsulfochlorid (10 gr.) auf 6 Moleküle Piperidin (30 gr.) tropfenweise einwirken, wobei unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von salzsaurem Piperidin heftige Reaktion stattfand.

Trotz dieser Heftigkeit war noch ein starker Geruch nach Piperidin wahrzunehmen, die Umsetzung mithin durchaus nicht vollendet. Daher wurde noch 12 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das hierdurch entstandene Produkt, das sich nach dem Erkalten zu einer braunen compakten Masse zusammengeballt hatte, wurde zur Entfernung des salzsauren Salzes so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr eintrat. Der dunkelgelbe Rückstand wurde auf Thonplatten gebracht, nach dem Trocknen einige Zeit mit Tierkohle in Alkohol gekocht und die Flüssigkeit durch Filtrieren von den festen Bestandteilen getrennt. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden noch etwas gelblichen Krystalle erhielt ich durch weiteres Umkrystallisieren aus Aether vollkommen wasserhell.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,3812 gr. Substanz gaben 0,2828 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,038840 gr. S = 10,18 % S.

Phosphorbestimmung:

0,1419 gr. Substanz lieferten 0,0528 gr., entsprechend einem Gehalt von 0,01475 gr. P = als $Mg_2P_2O_7$ = 10,39 % P.

Verbrennung:

0,1650 gr. ergaben 0,3460 gr. CO_2, entsprechend 0,09436 gr. C. = 57,19 % C. und 0,1458 gr., entsprechend 0,0162 gr. H = 9,82 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1062 gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 770 mm Barometerstand 12,3 ccm N, entsprechend 0,014262 gr. N = 13,43 % N.

	berechnet:	gefunden:
S	10,16	10,18
P	9,84	10,39
H	9,52	9,82
C	57,14	57,19
N	13,33	13,43

Das Tripiperidin-N-phosphinsulfid krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, welche nochmals aus Aether umkrystallisiert trikline parallelpipede Krystalle ergaben, mit durchschnittlichen Auslöschungswinkeln von 22° 42′, 10° 45′ und 27° 4′ und zwar der Reihe nach gemessen

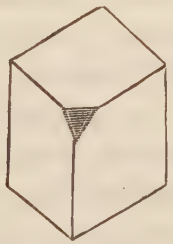


Fig. 1

1) auf der Basis
2) auf den vorderen Prismenflächen
   a) zur Kante, welche am Doma sich befindet
   b) zur Kante des hinteren Prismas.

Bei Fig. II erfolgte bei 2 a gerade Auslöschung.

Beobachtete Flächen: Frisma, Basis und Makrodama. Es wurde versucht, die Krystallwinkel zu messen, aber es zeigte sich, dass jedes Mal die zwei schmalen Prismenflächen nicht genügend oder gar nicht reflektierten.

Das Phosphin schmilzt bei 120 ° und lässt sich, selbst im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillieren. Es ist leicht löslich in Aether, Petroläther, Chloroform und Eisessig, etwas schwer in Benzol und Alkohol.

Im allgemeinen ist das Phosphin sehr beständig, durch Wasser; von verdünnten Säuren wie auch wässrigen Alkalien wird es weder in der Kälte noch beim Kochen angegriffen, erst bei längerem Erhitzen mit festem Kali wird das Piperidin abgespalten.

Mit überschüssiger concentrierter Salzsäure gekocht löst sich das N-Phosphin auf, wird aber durch reichlichen Wasserzusatz wieder ausgeschieden.

Genannte Verbindung ist wahrscheinlich isomer mit dem in der Einleitung genannten, von A. Michaelis und Luxembourg [1]) dargestellten Tripiperidin-N-phosphinsulfid, das dieselben durch Erhitzen von Tripiperidin-N-phosphin mit Schwefel erhalten haben.

Dieser Methode analog war von J. Grossheim [2]) das Tri-Tetrahydrochinolin-N-phosphinsulfid ausser wie oben angegeben, auch noch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Tri-Tetrahydrochinolin-N-phosphin erhalten. Die nähere Untersuchung hatte nun gezeigt, dass

beide Endprodukte zwar dieselbe Zusammensetzung besassen, aber in verschiedenen Systemen krystallisierten.

Hierdurch angeregt, verglich ich die auf verschiedene Weise dargestellten Produkte des Tripiperidin-N-phosphinsulfids auf ihr Krystallsystem und fand, dass dies auch hier für beide ein verschiedenes ist. Wie schon erwähnt, krystallisirt das von mir untersuchte Sulfid triklin. Die Krystalle des von A. Michaelis und Luxembourg dargestellten sind dagegen monoklin mit durchschnittlichen Auslöschungswinkeln von 61 ° 4′ und

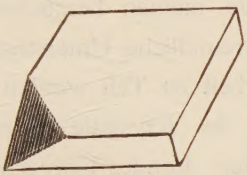


Fig. 2

36 ° 7′; sie sind vom Prisma, dem Doma und der schiefen Endfläche begrenzt und besitzen Spaltbarkeit nach der Basis.

Der äussere Habitus der Krystalle beider Systeme ist ziemlich gleich. Der Unterschied ist daher nur mikroskopisch zu constatieren.

Da wie schon oben gesagt die Flächen nur teilweise oder garnicht reflektieren, so konnte eine Bestimmung der Winkel nicht vorgenommen werden; die Formen der Krystalle sind aus diesem Grunde nur skizziert.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Die Messung der Krystalle wurde im mineralogischen Institut der Landes-Universität zu Rostock vorgenommen.

Auch Herrn Professor Dr. E. Geinitz sage ich für die Unterstützung, die er mir dabei erwies, meinen herzlichsten Dank.